






Trisaryl-1,3,5-triazine ultraviolet light absorbers

Publication number: CN1278798
Publication date: 2001-01-03
Inventor: GUPTA R B (CH); JAKIELA D J (CH); HAACKE G (CH)
Applicant: CIBA SC HOLDING AG (CH)
Classification:
- international: **C07D251/24; C07D403/12; C07D405/12; C08K5/3492; C09K3/00; C07D251/00; C07D403/00; C07D405/00; C08K5/00; C09K3/00; (IPC1-7): C07D251/24; C08K5/3492**
- European: C07D251/24; C08K5/3492
Application number: CN19988011177 19981120
Priority number(s): US19970066357P 19971121

Also published as:

 WO9926935 (A1)
 EP1034169 (A1)
 ZA9810605 (A)
 EP1034169 (A0)
 CA2311538 (A1)

more >>

[Report a data error here](#)

Abstract not available for CN1278798

Abstract of corresponding document: **WO9926935**

This invention relates generally to amido or carbamate substituted trisaryl-1,3,5-triazines and the use thereof to protect against degradation by environmental forces, inclusive of ultraviolet light, actinic radiation, oxidation, moisture, atmospheric pollutants and combinations thereof. The new class of trisaryl-1,3,5-triazines comprises an aryl ring attached to the triazine ring (and preferably an aryl ring containing a hydroxyl group, either free or blocked to form a latent stabilizer, ortho- to the point of attachment to the triazine ring) substituted with a group comprising a bondable amido/carbamate containing group para- to the point of attachment to the triazine ring. These materials may, under the appropriate circumstances, be bonded to formulations comprising coatings, polymers, resins, organic compounds and the like via reaction of the bondable functionality with the materials of the formulation. A method for stabilizing a material by incorporating such amido or carbamate substituted trisaryl-1,3,5-triazines is also disclosed.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D251/24
C08K 5/3492

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98811177.2

[43] 公开日 2001 年 1 月 3 日

[11] 公开号 CN 1278798A

[22] 申请日 1998.11.20 [21] 申请号 98811177.2

[30] 优先权

[32] 1997.11.21 [33] US [31] 60/066,357

[86] 国际申请 PCT/US98/24698 1998.11.20

[87] 国际公布 WO99/26935 英 1999.6.3

[85] 进入国家阶段日期 2000.5.15

[71] 申请人 汽巴特种化学品控股股份有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 R·B·古普塔 D·J·杰基拉

G·哈克

T·P·萨西

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 朱黎明

权利要求书 12 页 说明书 58 页 附图页数 0 页

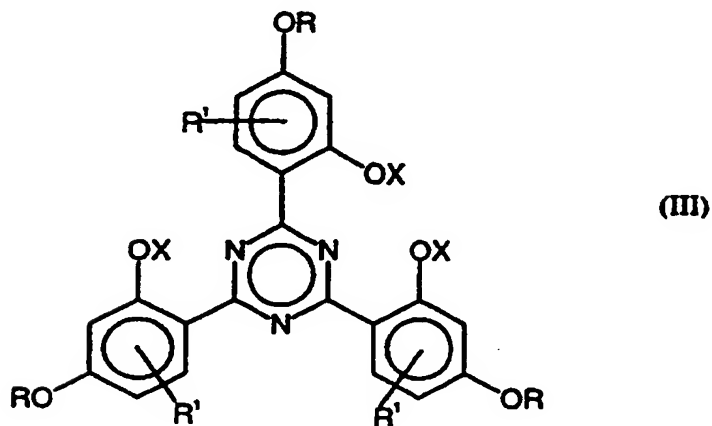
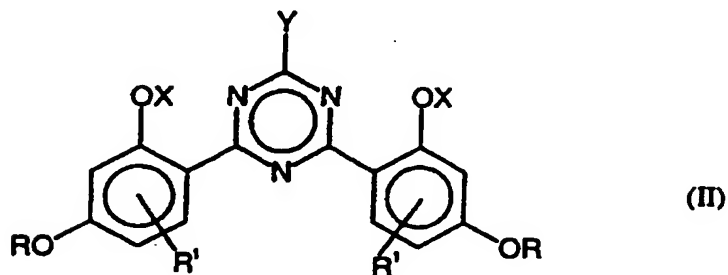
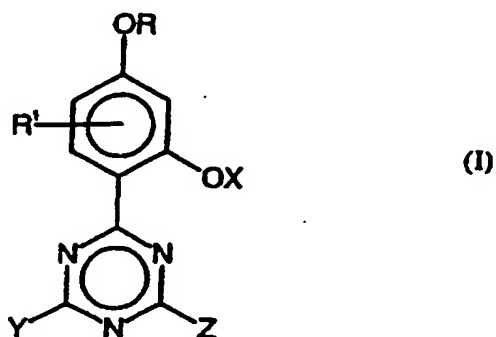
[54] 发明名称 三芳基-1,3,5-三嗪紫外光吸收剂

[57] 摘要

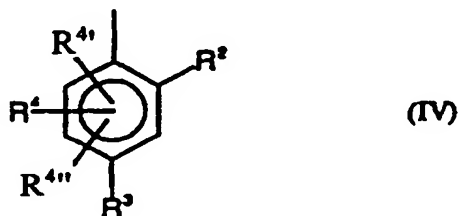
本发明总体上涉及氨基或氨基甲酸酯基取代的三芳基-1,3,5-三嗪及其防止环境因素(包括紫外光、光化辐照、氧化、水汽、大气污染及其综合作用)造成的降解的用途。所述新的三芳基-1,3,5-三嗪包括一个与三嗪环连接的芳环(较好是在与三嗪环相连位置的邻位具有一个自由的或保护成潜在稳定剂的羟基的芳环),该芳环在与三嗪环连接位置的对位具有一个含可键合的氨基/氨基甲酸酯基的基团。在合适的环境中,这些材料通过可键合的官能团与制剂(包括涂层、聚合物、树脂、有机化合物等)反应而键合在所述制剂中。还公开了通过混合这种氨基或氨基甲酸酯基取代的三芳基-1,3,5-三嗪而稳定材料的方法。

ISSN 1008-4274

1. 一种具有下列通式(I)、(II)或(III)的化合物:



其中, 各个 X 分别选自氢和保护基团; 各个 Y 和 Z 分别选自通式(IV)的芳环



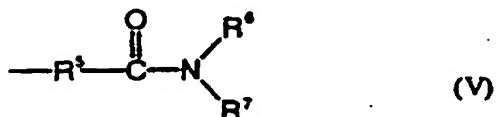
各个 R 分别选自氢、烃基和带官能团的烃基:

各个 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 分别选自氢、烃基、带官能团的烃基、 $-O$ (烃基)、 $-O$ (带官能团的烃基)、 $-SR$ 、卤素、 $-SO_2R$ 、 $-SO_3R$ 、 $-COOR$ 、 $-COR$ 、 $-OCOR$ 、 $-NRR$ 和氰基；

各个 R^3 分别选自 $-R$ 、 $-OR$ 、 $-SR$ 、卤素、 $-SO_2R$ 、 $-SO_3R$ 、 $-COOR$ 、 $-COR$ 、 $-NRR$

5 和氰基；

其特征不在于至少一个 4-位- OR 基团的 R 基团选自下列通式 (V) 的酰氨基和 (VI) 的氨基甲酸酯基：



10 其中， Q 选自 NR^{10} 和 O ；

R^5 选自直接键合和亚烃基；

R^8 是亚烃基；

各个 R^6 和 R^7 分别选自烃基和带官能团的烃基， R^6 和 R^7 中至少有一个是带官能团的烃基；或者

15 R^6 和 R^7 一起形成一个选自带官能团的亚烃基、不饱和的亚烃基和活性不饱和的亚烃基的基团；

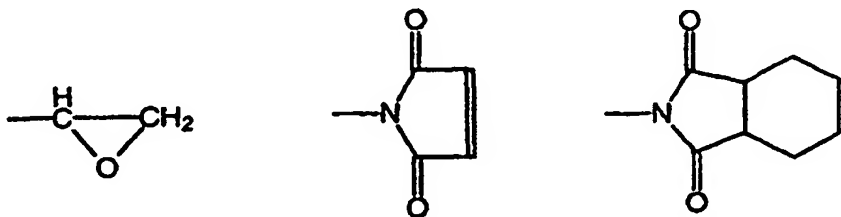
各个 R^9 基团选自氢、烃基和带官能团的烃基；

R^{10} 选自氢和烃基。

2. 如权利要求 1 所述的化合物，其特征在于至少一个 4-位- OR 基团中的 R 基团是通式 V 的基团，并且 (i) 各个 R^6 和 R^7 基团分别选自具有 1-50 个碳原子的烃基和具有 1-50 个碳原子的带官能团的烃基，并且 R^6 和 R^7 中至少有一个是这种带官能团的烃基，或 (ii) R^6 和 R^7 一起形成一个选自具有 3-24 个碳原子的带官能团的亚烃基、具有 3-24 个碳原子的不饱和亚烃基和具有 3-24 个碳原子的活性不饱和的亚烃基的基团。

25 3. 如权利要求 2 所述的化合物，其特征在于 R^6 和 R^7 基团中至少有一个是带官能团的烃基，该烃基具有侧接的和/或封端的活性和/或潜在活性的官能团和/或离去基团。

4. 如权利要求 3 所述的化合物, 其特征在于 R^6 和 R^7 基团中至少有一个是带官能团的烃基, 所述烃基具有的侧接的和/或封端的基团选自羟基、 $-\text{COOR}^{11}$ 、 $-\text{CR}^{12}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{CR}^{12}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCO}-\text{CR}^{12}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCO}-\text{NH}-\text{R}^9$ 、 Cl 、

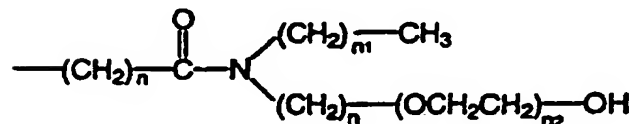
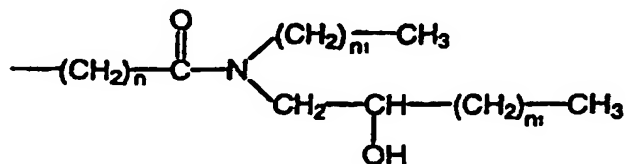
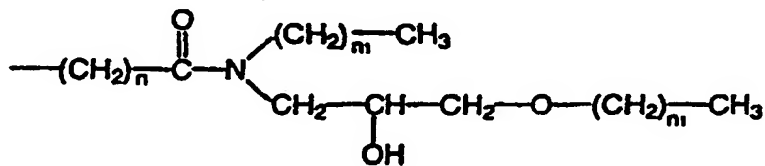
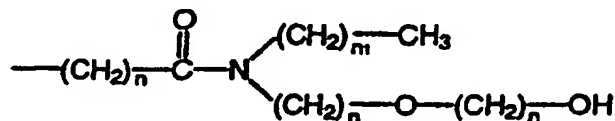


5 异氰酸酯基、封闭的异氰酸酯基和 $-\text{NHR}^{11}$,

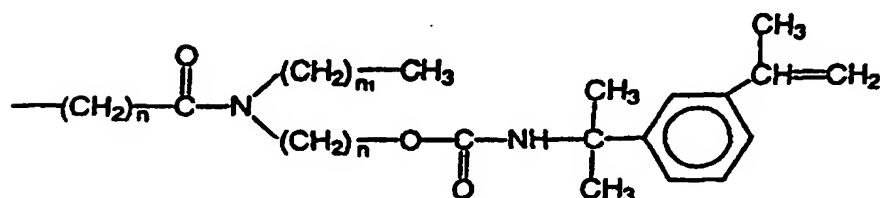
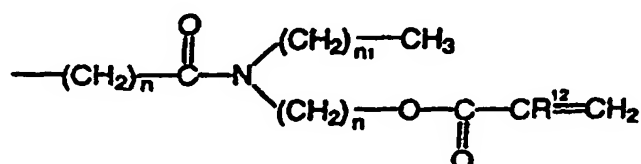
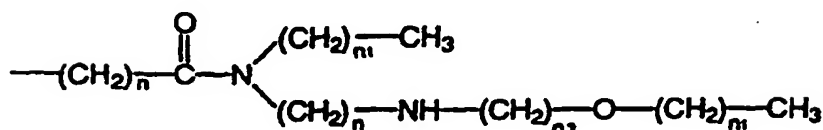
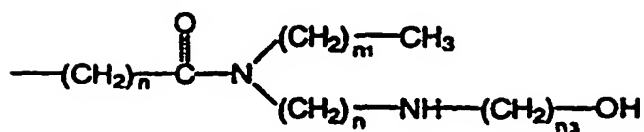
其中, R^{11} 选自氢和烃基;

R^{12} 选自氢和具有 1-4 个碳原子的烷基。

5. 如权利要求 4 所述的化合物, 其特征在于至少一个 4-位-OR 基团的 R 基团选自:



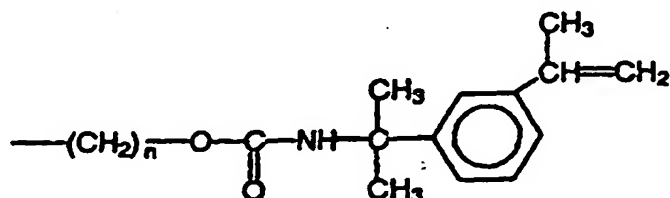
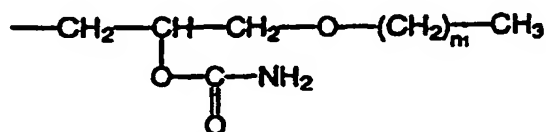
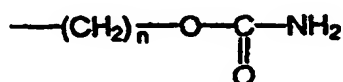
00.05.15



5 其中, $n=1-24$, $n_1=0-23$, $n_2=1-24$, $n_3=1-24$, R^{12} 选自氢和具有 1-4 个碳原子的烷基。

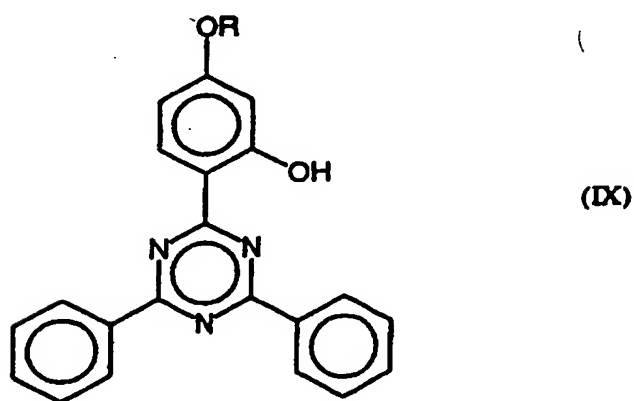
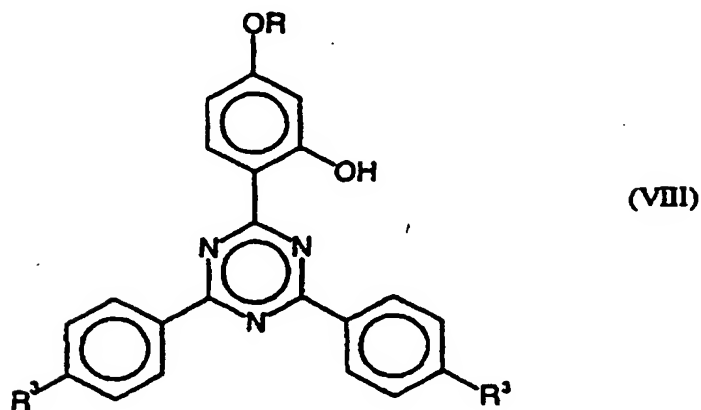
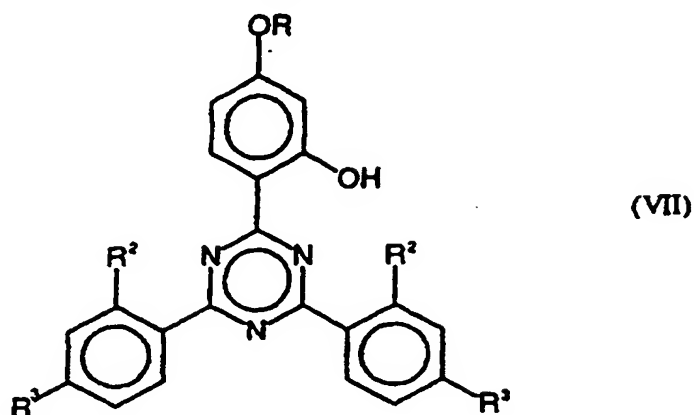
6. 如权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于至少一个 4-位-OR 基团中的 R 基团是通式 VI 的基团, 并且 R^9 选自氢、具有 1-50 个碳原子的烃基和具有 1-50 个碳原子的带官能团的烃基。

10 7. 如权利要求 6 所述的化合物, 其特征在于至少一个 4-位-OR 基团中的 R 基团选自:



其中 $n=1-24$, $n_1=0-23$.

8. 如权利要求 1 所述的化合物, 它具有下列通式 (VII)、(VIII) 或 (IX):



5

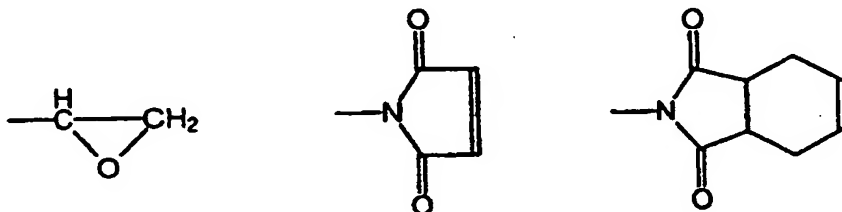
9. 如权利要求 8 所述的化合物, 其特征在于至少一个 4-位-OR 基团中的 R 基团是通式 V 的基团, 并且 (i) 各个 R^6 和 R^7 基团分别选自具有 1-50 个碳原子的烃基和具有 1-50 个碳原子的带官能团的烃基, 并且 R^6 和 R^7 中至少有一个是这种带官能团的烃基, 或 (ii) R^6 和 R^7 一起形成一个选自具有 3-24 个碳原子的带官能团的亚烃基、具有 3-24 个碳原子的不饱和亚烃基和具有 3-24 个碳原子的

10

活性不饱和的亚烃基的基团。

10. 如权利要求 9 所述的化合物, 其特征在于 R^6 和 R^7 基团中至少有一个是带官能团的烃基, 该烃基具有侧接的和/或封端的活性的和/或潜在活性的官能团和/或离去基团。

5 11. 如权利要求 10 所述的化合物, 其特征在于 R^6 和 R^7 基团中至少有一个是带官能团的烃基, 所述烃基具有的侧接的和/或封端的基团选自羟基、 $-COOR^{11}$ 、 $-CR^{12}=CH_2$ 、 $-CO-CR^{12}=CH_2$ 、 $-OCO-CR^{12}=CH_2$ 、 $-OCO-NH-R^9$ 、Cl、

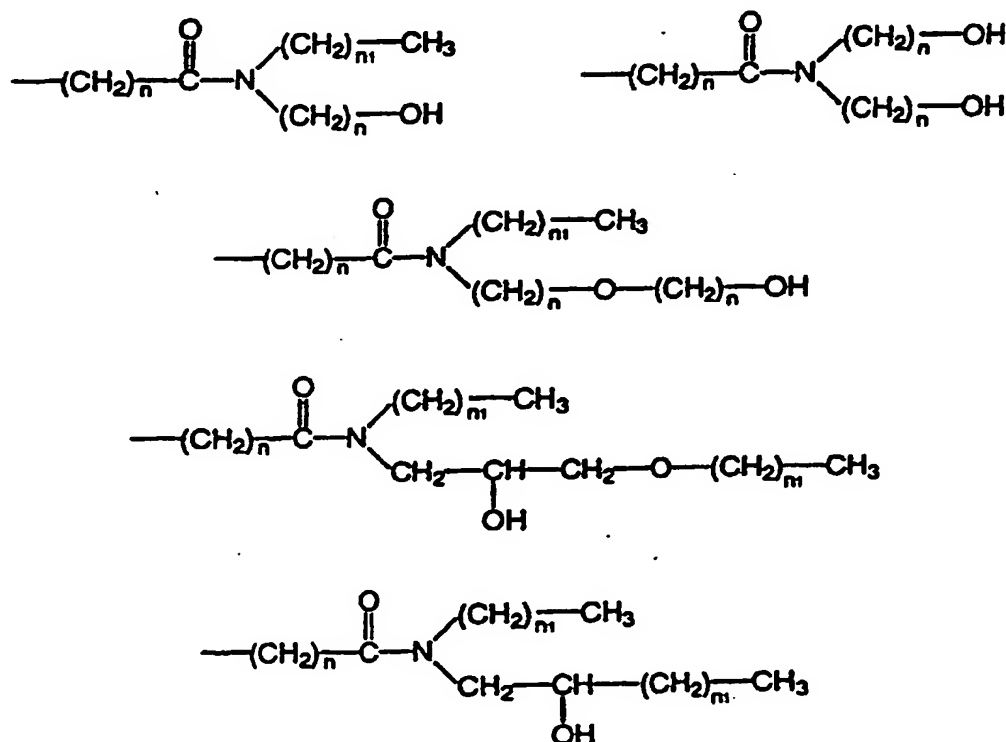


异氰酸酯基、封闭的异氰酸酯基和 $-NHR^{11}$,

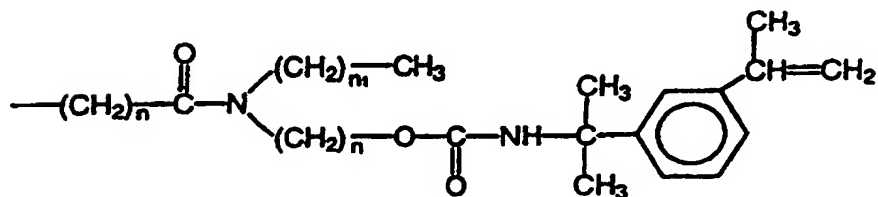
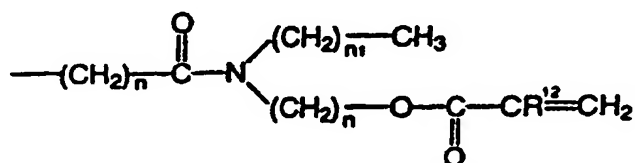
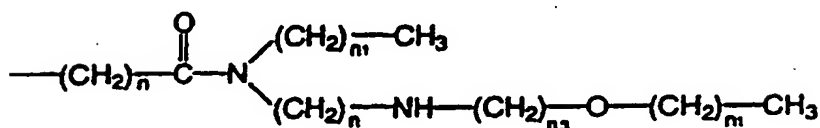
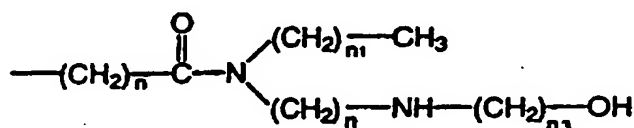
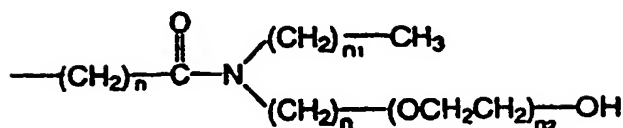
10 其中, R^{11} 选自氢和烃基;

R^{12} 选自氢和具有 1-4 个碳原子的烷基。

12. 如权利要求 11 所述的化合物, 其特征在于至少一个 4-位-OR 基团的 R 基团选自:



00:05:15

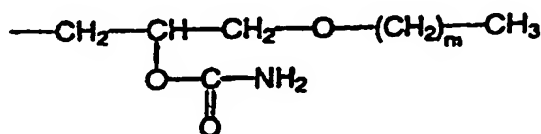
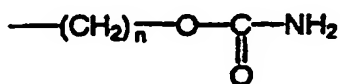


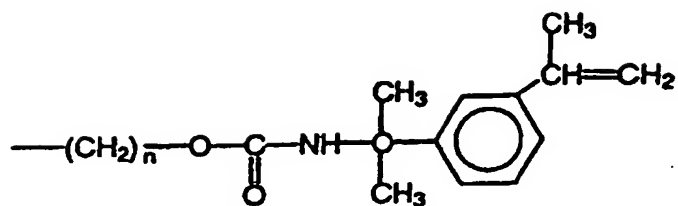
5

其中, $n=1-24$, $n_1=0-23$, $n_2=1-24$, $n_3=1-24$, R^{12} 选自氢和具有 1-4 个碳原子的烷基。

13. 如权利要求 8 所述的化合物, 其特征在于至少一个 4-位-OR 基团中的 R 基团是通式 VI 的基团, 并且 R^9 选自氢、具有 1-50 个碳原子的烃基和具有 1-50 个碳原子的带官能团的烃基。

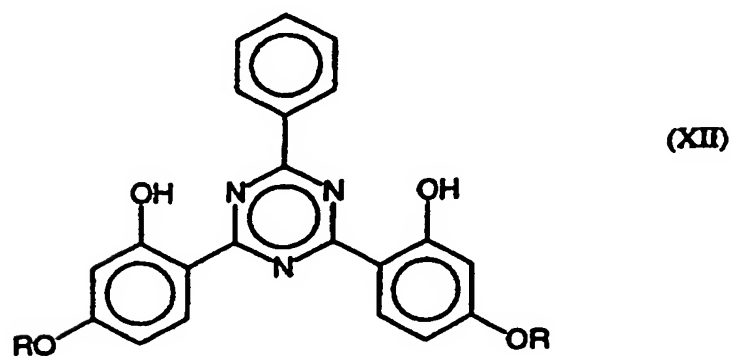
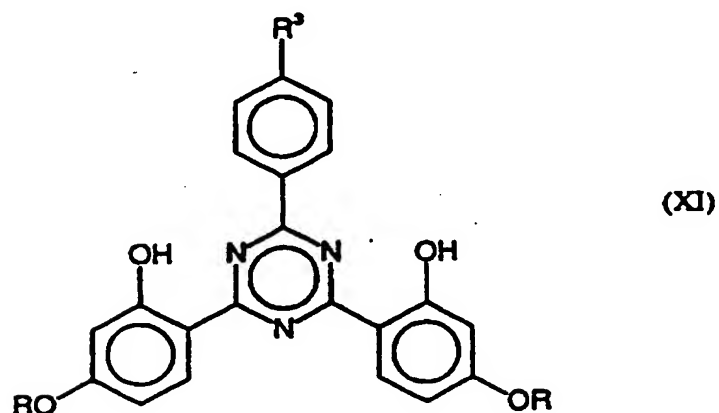
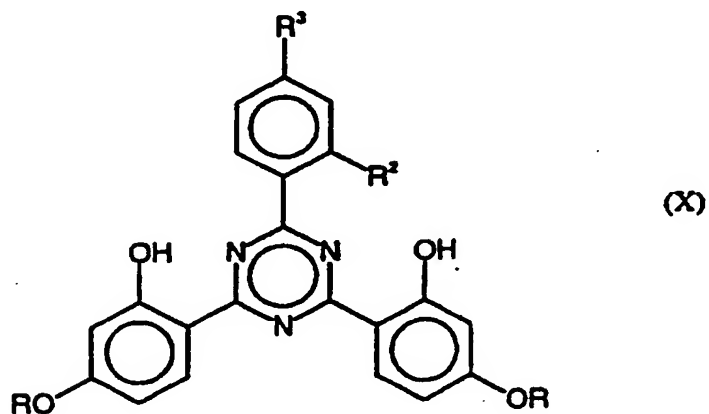
14. 如权利要求 13 所述的化合物, 其特征在于至少一个 4-位-OR 基团中的 R 基团选自:





其中 $n=1-24$, $n_1=0-23$.

15. 如权利要求 1 所述的化合物, 它具有下列通式(X)、(XI) 或(XII):

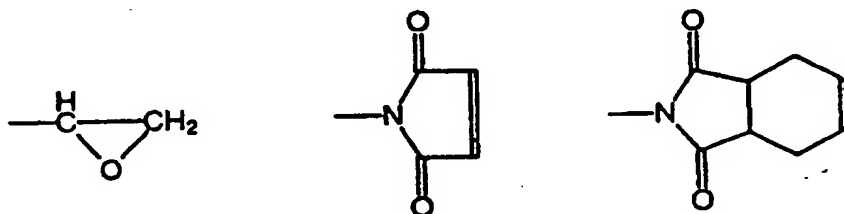


16. 如权利要求 15 所述的化合物, 其特征在于至少一个 4-位-OR 基团中

的 R 基团是通式 V 的基团, 并且 (i) 各个 R^6 和 R^7 基团分别选自具有 1-50 个碳原子的烃基和具有 1-50 个碳原子的带官能团的烃基, 并且 R^6 和 R^7 中至少有一个是这种带官能团的烃基, 或 (ii) R^6 和 R^7 一起形成一个选自具有 3-24 个碳原子的带官能团的亚烃基、具有 3-24 个碳原子的不饱和亚烃基和具有 3-24 个碳原子的活性不饱和的亚烃基的基团。

17. 如权利要求 16 所述的化合物, 其特征在于 R^6 和 R^7 基团中至少有一个是带官能团的烃基, 该烃基具有侧接的和/或封端的活性的和/或潜在活性的官能团和/或离去基团。

18. 如权利要求 17 所述的化合物, 其特征在于 R^6 和 R^7 基团中至少有一个是带官能团的烃基, 所述烃基具有的侧接的和/或封端的基团选自羟基、 $-COOR^{11}$ 、 $-CR^{12}=CH_2$ 、 $-CO-CR^{12}=CH_2$ 、 $-OCO-CR^{12}=CH_2$ 、 $-OCO-NH-R^9$ 、Cl、

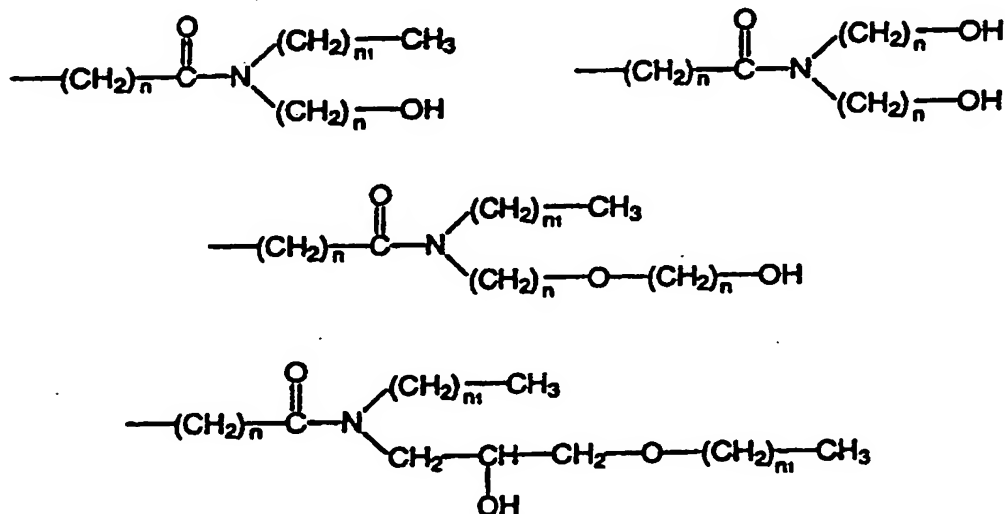


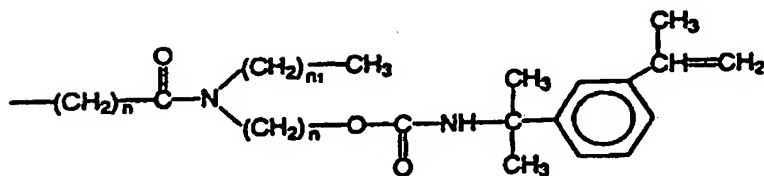
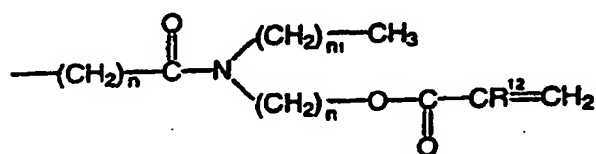
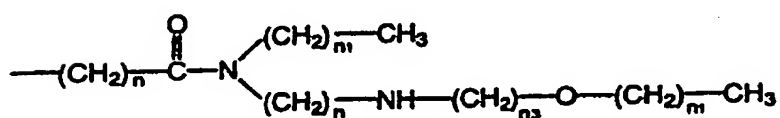
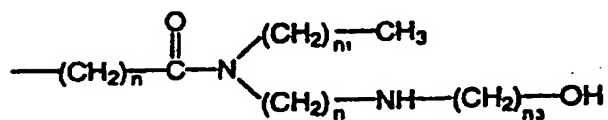
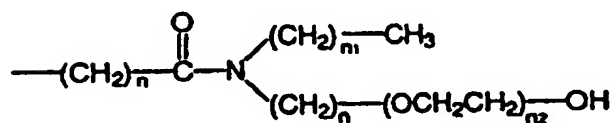
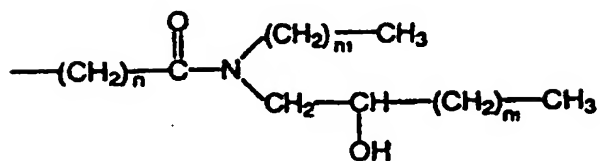
异氰酸酯基、封闭的异氰酸酯基和 $-NHR^{11}$,

其中, R^{11} 选自氢和烃基;

15 R^{12} 选自氢和具有 1-4 个碳原子的烷基。

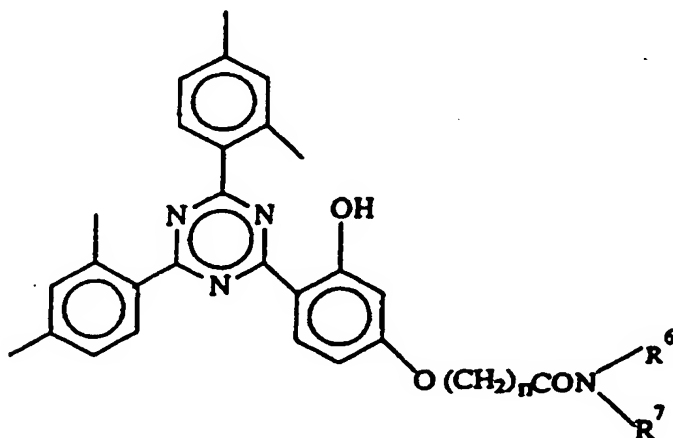
19. 如权利要求 18 所述的化合物, 其特征在于至少一个 4-位-OR 基团的 R 基团选自:





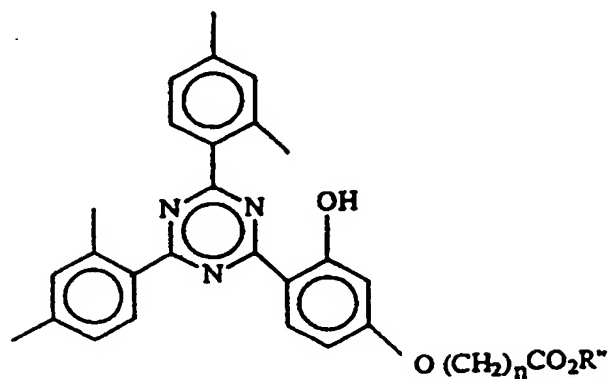
其中, $n=1-24$, $n_1=0-23$, $n_2=1-24$, $n_3=1-24$, R^{12} 选自氢和具有 1-4 个碳原子的烷基。

20. 一种如权利要求 1 所述的下式三芳基-1,3,5-三嗪化合物的制备方法:

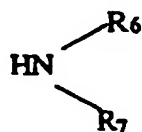


00.05.15

其中 n 为 1-20 的整数，所述方法包括使下式化合物

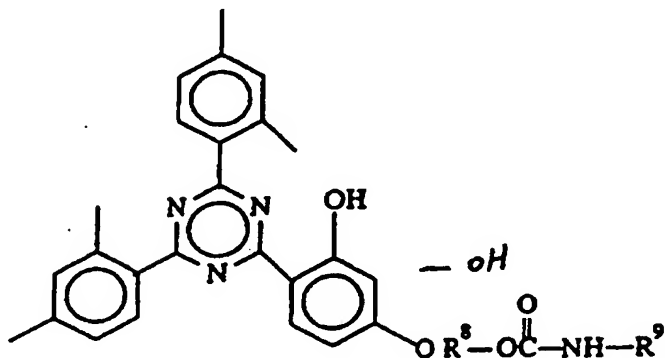


其中 R' 是烃基， n 为 1-20 的整数，与下式化合物反应

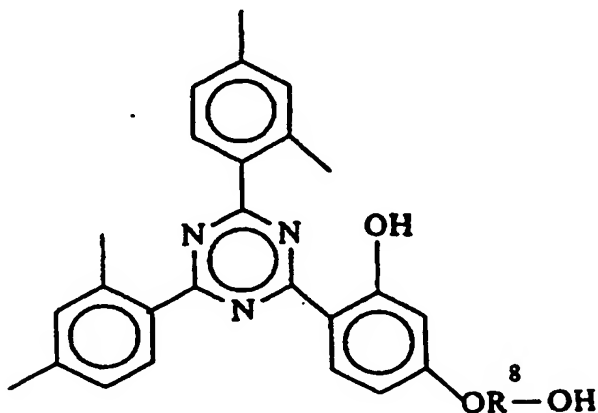


5 形成产物化合物。

21. 一种如权利要求 1 所述的下式化合物的制备方法：

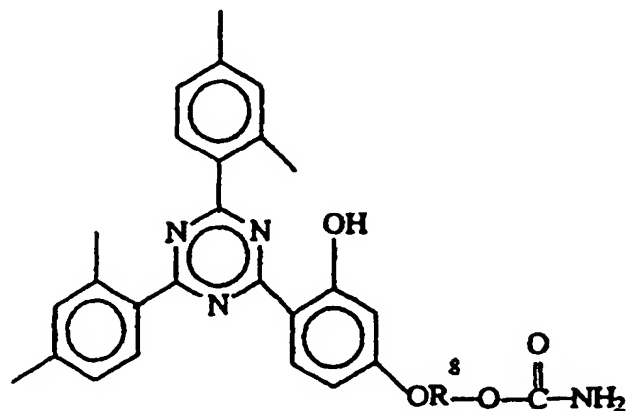


所述方法包括使式 R^9-NCO 化合物与下式化合物反应，

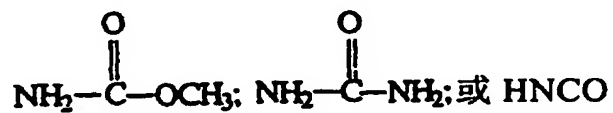


形成产物化合物。

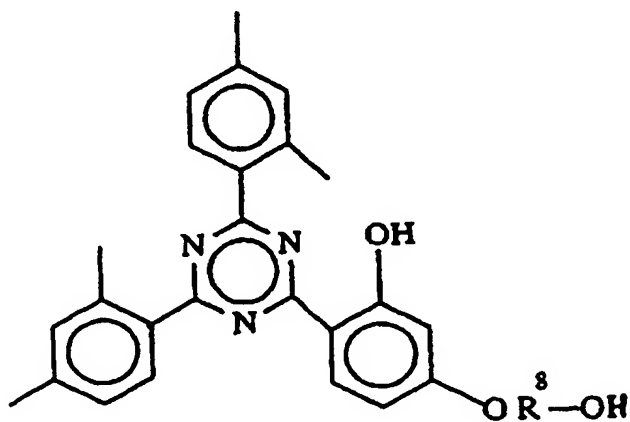
22. 一种如权利要求 1 所述的下式化合物的制备方法:



所述方法包括使选自下式的化合物



与下式化合物反应



形成产物化合物。

三芳基-1, 3, 5-三嗪紫外光吸收剂

5 发明的背景发明的领域

本发明总体上涉及新的酰氨基或氨基甲酸酯取代的三芳基-1, 3, 5-三嗪以及使用该化合物保护产品免遭环境因素(包括紫外光、光化辐照、氧化、水分、大气污染及其综合作用)产生的降解。

10

相关领域的描述

已知阳光和其它紫外光辐照源的照射会导致各种材料, 尤其是聚合物材料的降解。例如, 长期的紫外光照射通常会导致聚合物材料(如塑料)变色和/或变脆。因此, 本领域的许多研究工作涉及能抑制这种降解的材料, 如紫外光吸收剂和稳定剂。

15

已知作为紫外光吸收剂的一类材料是三芳基-1, 3, 5-三嗪, 其中至少一个芳环在与三嗪环相连位置的邻位上带有羟基。这类材料总体上是本领域已知的。许多这种三芳基-1, 3, 5-三嗪及其制造和用途的描述可参见下列公开号的参考文献, 所有这些参考文献就如全文描述那样在此引为参考: 美国专利
20 3118887、3242175、3244708、3249608、3268474、3423360、3444164、3843371、
4619956、4740542、4775707、4826978、4831068、4962142、5030731、5059647、
5071981、5084570、5106891、5185445、5189084、5198498、5288778、5298067、
5300414、5322868、5354794、5364749、5369140、5410048、5412008、5420204、
5461151、5476937、5478935、5489503、5543518、5538840、5545836、5563224、
25 5575958、5591850、5597854、GB1033387、CH480091、CH484695、EPA0434608、
0444323、0532006、0649841、0693483、0704560、W094/05645、95/22959 和
96/28431。

通常, 上述在与三嗪环相连位置的邻位具有羟基的芳环是基于间苯二酚的, 因此这种芳环在与三嗪环相连位置的对位还含有第二个取代基(羟基或由羟基衍生的基团)。这种第二个取代基可以是“非活性”的(如烷氧基的情况)
30 或者是“活性的”(如羟基烷氧基(活性氢活性位置)或(甲基)丙烯酰基(乙烯不

饱和的活性位置)的情况)。对于本发明来说,将前者称为“不可键合的”三芳基-1,3,5-三嗪,而将后者称为“可键合的”三芳基-1,3,5-三嗪。

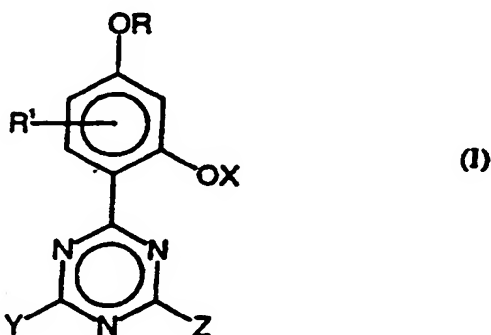
许多聚合物添加剂(如紫外光稳定剂)具有从要保护的聚合物基材上挥发或向表面迁移的缺点,或者它们会被一种或多种体系组分(如颜料)吸收(化学吸收或物理吸收),从而降低了其效果。

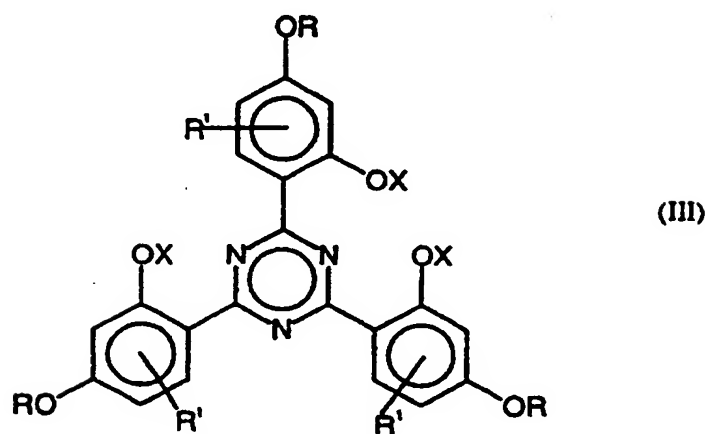
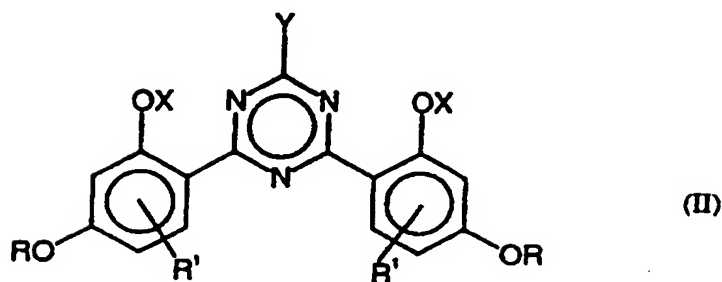
在这方面,可键合的稳定剂的潜在优点在于:根据可键合的官能团以及要稳定的具体聚合物体系,可在聚合物形成过程中(例如在聚合物单体或交联聚合物体系的情况下)或者随后对带有适当活性官能团的聚合物预制物,通过可键合官能团的反应而将它们化学地结合入聚合物结构中。因此,由于这种键合,极大地减少了这些 UV 吸收剂在多层涂层的各层之间的迁移以及迁入聚合物基材之中的移动。

数篇前面引用的参考文献公开了可键合的三芳基-1,3,5-三嗪。例如,前面引用的美国专利 3423360、4962142 和 5189084 公开了各种可键合的三芳基-1,3,5-三嗪并且将这些化合物通过化学键合而结合入聚合物中。但是,本发明人未发现现有技术中公开有本发明新的含酰氨基或氨基甲酸酯基的三芳基-1,3,5-三嗪。

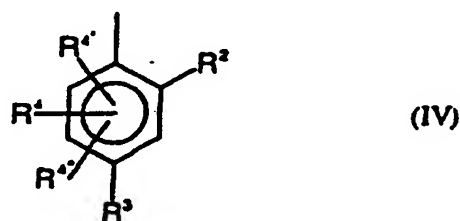
发明的概述

本发明提供一类新的可键合的三芳基-1,3,5-三嗪,其中与三嗪环相连的芳环(较好是在与三嗪环相连位置的邻位具有羟基或“潜在”羟基的芳环)在其与三嗪环相连位置的对位上被含有可键合的酰氨基/氨基甲酸酯基的基团所取代。更具体地说,本发明新的三芳基-1,3,5-三嗪具有下列通式(I)、(II)和(III):





其中，各个 X 分别选自氢和保护基团；各个 Y 和 Z 分别选自通式 (IV) 的芳环

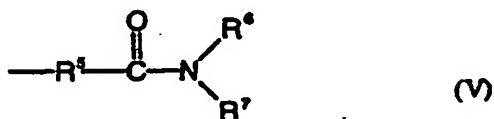


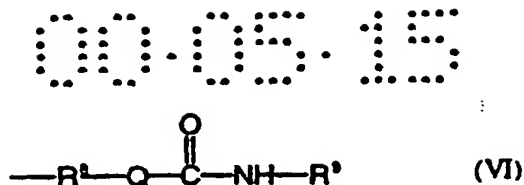
5 各个 R 分别选自氢、烃基和带官能团的烃基；

各个 R¹、R²、R³、R⁴ 和 R⁵ 分别选自氢、烃基、带官能团的烃基、-O(烃基)、-O(带官能团的烃基)、-SR、卤素、-SO₂R、-SO₃R、-COOR、-COR、-OCOR、-NRR 和氰基；

10 各个 R³ 分别选自 -R、-OR、-SR、卤素、-SO₂R、-SO₃R、-COOR、-COR、-NRR 和氰基；

其特征在于至少一个 4-位-OR 基团的 R 基团选自下列通式 (V) (酰氨基) 和 (VI) (氨基甲酸酯基)：





其中，Q选自NR¹⁰和O；

R⁵选自直接键合和亚烃基；

R⁶是亚烃基；

5 各个R⁶和R⁷分别选自烃基和带官能团的烃基，R⁶和R⁷中至少有一个是带官能团的烃基；或

R⁶和R⁷一起形成带官能团的亚烃基、不饱和的亚烃基和活性不饱和的亚烃基；

各个R⁹基团选自氢、烃基和带官能团的烃基；

10 R¹⁰选自氢和烃基。

本发明含酰氨基或氨基甲酸酯基的三芳基-1,3,5-三嗪具有更优良的优点，能通过连接在酰氨基或氨基甲酸酯基上的官能团(如羟基、在一个或多个R⁶、R⁷或R⁹上的烯键不饱和和/或活性不饱和基团)，或者对于含氨基甲酸酯基(式(VI))的三嗪，通过与氨基甲酸酯基的氮原子(尤其当R⁹是氢时)的直接键合

15 与适当的聚合物体系化学键合。

这些三芳基-1,3,5-三嗪一般可用上面引用的参考文献所述的各种方法制得，但是较好使含有至少一个在与三嗪环相连位置的对位带有羟基(最好在与三嗪环相连位置的邻位和对位均带有羟基)的三芳环-1,3,5-三嗪前体与一种或多种合适的化合物反应，用式(V)或(VI)的基团来官能化对位的羟基。较好的

20 的制造方法将在下面详细描述。

本发明新的含酰氨基或氨基甲酸酯的三芳基-1,3,5-三嗪特别适合作为紫外光吸收剂用于稳定各种材料，例如有机化合物、油、脂肪、蜡、化妆品、染料和抗微生物剂，尤其是用于例如照相材料、塑料、橡胶、油漆和其它涂料以及粘合剂这些用途的各种有机聚合物(交联和非交联的聚合物)，例如可参见上

25 面引用的各种参考文献。因此，本发明还涉及(1)通过将适量的能稳定材料抗光化辐照的光化辐照稳定剂组合物加入所述材料中，来稳定会发生光化辐照降解的材料(如有机材料，例如薄膜、纤维或成型制品状的有机聚合物)的方法，其中所述光化辐照稳定剂组合物包括本发明含酰氨基或氨基甲酸酯基的三芳基-1,3,5-三嗪，(2)如此稳定化的材料。

30 本发明新的含酰氨基或氨基甲酸酯基的三芳基-1,3,5-三嗪还可作为紫外

光过滤剂用于例如防晒剂和化妆品制剂、挤出聚合物的表层、染色纤维和层压的 UV 过滤窗薄膜等。因此，本发明还涉及(1)通过向基材施涂光化辐照过滤层(如涂层薄膜或表层)来保护基材防止光化辐照降解的方法，所述过滤层含有光化辐照过滤组合物，其含量足以减少照射至基材上的光化辐照的量，其中所述
5 光化辐照过滤组合物包括本发明含酰氨基或氨基甲酸酯基的三芳基-1, 3, 5-三嗪；(2)如此保护的基材。

还可使用本发明新的三芳基-1, 3, 5-三嗪制造光稳定组合物。这种光稳定组合物可包括本领域已知的各种其它组分，例如其它紫外光吸收剂和稳定剂、抗氧剂等。

10 阅读了下面的详细描述以后，本领域的普通技术人员可更容易地理解本发明的这些和其它特征和优点。

较好适实例的详细描述

含酰氨基或氨基甲酸酯基的三芳基-1, 3, 5-三嗪

15 如上所述，本发明三芳基-1, 3, 5-三嗪是通式(I)、(II)和(III)的化合物。

本文中，术语“含酰氨基的三芳基-1, 3, 5-三嗪”泛指式(I)、(II)或(III)的化合物，其中至少一个 4-位的 OR 基团中的 R 基团是式(V)的酰氨基或酰胺基团。本文中术语“含氨基甲酸酯基的三芳基-1, 3, 5-三嗪”泛指式(I)、(II)或(III)的化合物，其中至少一个 4-位的 OR 基团中的 R 基团是式(VI)的氨基甲酸
20 酯基。

在本说明书和上述通式中，术语“烃基”泛指单价烃基，其中的价键是由碳原子上除去一个氢原子而形成的。烃基包括，例如脂族基团(直链或支链的)、脂环基团、芳香基团及其混合基团(如芳烷基或烷芳基)。烃基还包括带有内部不饱和度和活性不饱和度的基团。更具体地说，烃基包括(但不限于)这
25 种基团，如烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、烯基、环烯基和炔基，较好最多具有 24 个碳原子。在烃基链或环中可任选地含有一个或多个羰基(该基团包括在所述碳原子数目内)和/或一个或多个杂原子(例如至少一个氧、硫、氮或硅)。

在本说明书和上述通式中，术语“带官能团的烃基”泛指带有侧接的和/或末端的“活性”和/或“潜在活性”官能团和/或离去基团的烃基。活性官能团是指在本领域普通技术人员熟知的常规条件下对普通单体/聚合物官能团具
30